

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-358821

(P2002-358821A)

(43) 公開日 平成14年12月13日 (2002.12.13)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

H 0 1 B 1/06

識別記号

F I

H 0 1 B 1/06

テ-マ-コード (参考)

A 5 G 3 0 1

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2002-12234 (P2002-12234)  
(22) 出願日 平成14年1月21日 (2002.1.21)  
(31) 優先権主張番号 特願2001-102386 (P2001-102386)  
(32) 優先日 平成13年3月30日 (2001.3.30)  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 396020800  
科学技術振興事業団  
埼玉県川口市本町4丁目1番8号  
(72) 発明者 加藤 隆史  
神奈川県川崎市宮前区土橋 1-7-1-502  
(72) 発明者 蟹江 澄志  
東京都文京区向丘1-16-5 ハイツK201  
(72) 発明者 吉尾 正史  
神奈川県平塚市高浜台29-3-204  
(74) 代理人 100093230  
弁理士 西澤 利夫

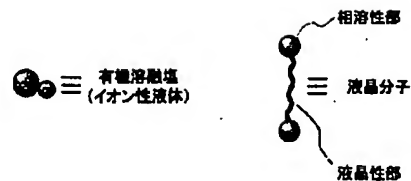
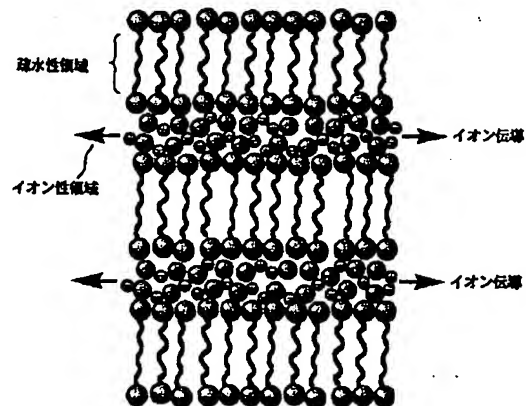
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶性イオン伝導体とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 異方性を有する反応溶媒、イオン伝導体あるいは電場応答性伝導体等として、電気、電子、化学、生物工学の分野等で有用な、新規な液晶性イオン伝導体とその製造方法を提供する。

【解決手段】 有機溶融塩と、これとの相溶性部および液晶配向性部を有する液晶性有機分子あるいは液晶性無機分子を混合することで、液晶性分子に有機溶融塩が複合化されている液晶性イオン伝導体とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機溶融塩と、液晶性分子とが混合複合化されていることを特徴とする液晶性イオン伝導体。

【請求項2】 液晶性分子の層間に有機溶融塩が複合化されていることを特徴とする請求項1の液晶性イオン伝導体。

【請求項3】 セル化または配向セル化されていることを特徴とする請求項1または2の液晶性イオン伝導体。

【請求項4】 液晶性分子は、有機溶融塩との相溶性部と液晶配向性部を有していることを特徴とする請求項1

ないし3のいずれかの液晶性イオン伝導体。

【請求項5】 スメクチック構造を有することを特徴とする請求項1ないし4のいずれかの液晶性イオン伝導体。

【請求項6】 カラムナー構造もしくはキュービック構造を有していることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかの液晶性イオン伝導体。

【請求項7】 請求項1ないし6のいずれかの液晶性イオン伝導体の製造方法であって、有機溶融塩と、液晶性分子を混合することを特徴とする液晶性イオン伝導体の製造方法。

【請求項8】 有機溶融塩および、液晶性分子をそれぞれ有機溶媒に溶解し、溶液として混合することを特徴とする請求項7の液晶性イオン伝導体の製造方法。

【請求項9】 請求項7または8の方法において、セル化または配向セル化することを特徴とする液晶性イオン伝導体の製造方法。

【請求項10】 有機溶融塩が、イミダゾリウム系溶融塩であることを特徴とする請求項7ないし9のいずれかの液晶性イオン伝導体の製造方法。

【請求項11】 液晶性分子が、スメクチック構造を形成することを特徴とする請求項7ないし10いずれかに記載の液晶性イオン伝導体の製造方法。

【請求項12】 液晶性分子が、カラムナー構造もしくはキュービック構造を形成することを特徴とする請求項7ないし10いずれかに記載の液晶性イオン伝導体の製造方法。

【発明の詳細な説明】  
【0001】  
【発明の属する技術分野】この出願の発明は、液晶性イオン伝導体とその製造方法に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、異方性を有する反応溶媒、イオン伝導体あるいは電場応答性伝導体等として、電気、電子、化学、生物工学の分野等で有用な新規な液晶性イオン伝導体とその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術とその課題】イオン性液体である有機溶融塩は、熱的・化学的・電気化学的に安定であって、カチオン、アニオンのイオンのみからなる高いイオン伝導性を示す液体であり、不燃性であり、不揮発性であり、水

あるいは有機溶媒に対する溶解性が低い等の優れた性質を併せ持っている。また、有機溶融塩は、カチオンとアニオンの組み合わせに多様性があることから、従来より、さまざまな有機溶融塩およびその応用が数多く報告されている。

【0003】たとえば、有機溶融塩に触媒が溶けやすく設計することにより、反応終了後の触媒を分液操作で有機溶融塩層に選択的に移動させ、目的とする反応生成物のみを分離層に分離して抽出することができるようにした有機溶融塩が報告されている。これは、有機溶融塩の有機および水層への低い溶解性を利用したものであり、これによって高価な触媒の回収と再利用が可能となる。

【0004】また、有機溶融塩は単独では液体であって流動性を有することから、伝導性を保ちつつフィルム化するという技術の研究等も行われている。このように、有機溶融塩は電気化学の分野においても注目され、その高い伝導率から、次世代電解質としての実用が期待されている。

【0005】しかしながら、上記のような有機溶融塩は、単なる反応溶媒としての利用に限られていたり、電気化学の分野での利用においても等方的な場における伝導性のみを評価するなど、その応用の幅に大きな制限があった。

【0006】そこで、この出願の発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、従来技術の問題点を解消し、異方性を有する反応溶媒、イオン伝導体あるいは電場応答性伝導体等として、電気、電子、化学、生物工学の分野等で有用な新規な液晶性イオン伝導体とその製造方法を提供することを課題としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】そこで、この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、以下の通りの発明を提供する。

【0008】すなわち、まず第1には、この出願の発明は、有機溶融塩と液晶性分子とが混合複合化されていることを特徴とする液晶性イオン伝導体を提供し、第2には、液晶性分子の層間に有機溶融塩が複合化されていることを特徴とする液晶性イオン伝導体を、第3には、セル化または配向セル化されていることを特徴とする液晶性イオン伝導体を提供する。

【0009】また第4には、液晶性分子は、有機溶融塩との相溶性部と液晶配向性部を有していることを特徴とする上記いずれかの液晶性イオン伝導体を提供する。

【0010】第5には、スメクチック構造を有することを特徴とする上記いずれかの液晶性イオン伝導体を、第6には、カラムナー構造もしくはキュービック構造を有していることを特徴とする上記いずれかの液晶性イオン伝導体を提供する。

【0011】そして、この出願の発明は、第7には、以上の液晶性イオン伝導体の製造方法であって、有機溶融

塩と、液晶性分子を混合することを特徴とする液晶性イオン伝導体の製造方法を提供し、第8には、上記の発明方法において、有機溶融塩および、液晶性分子をそれぞれ有機溶媒に溶解し、溶液として混合することを特徴とする液晶性イオン伝導体の製造方法を、第9には、上記第7または第8の発明方法において、セル化または配向セル化することを特徴とする液晶性イオン伝導体の製造方法を、第10には、有機溶融塩が、イミダゾリウム系溶融塩であることを特徴とする液晶性イオン伝導体の製造方法を提供する。

【0012】さらに、この出願の発明は、上記第7ないし第10の発明方法について、第11には、液晶性分子が、スメクチック構造を形成することを特徴とする液晶性イオン伝導体の製造方法を、第12には、液晶性分子が、カラムナー構造もしくはキュービック構造を形成することを特徴とする液晶性イオン伝導体の製造方法を提供する。

【0013】

【発明の実施の形態】この出願の発明は、上記の通りの特徴を持つものであるが、以下にその実施の形態について説明する。

【0014】この出願の発明者らは、有機溶融塩が液晶特性を備えることで、有機溶融塩本来の伝導性等の性質を保持したまま、液晶性に起因する異方性、電場応答性、自己組織性を実現することができることに着目した。

【0015】単独で液晶性を有する有機溶融塩は、最近になって、K.R.Seddonらを始めとしていくつかのグループにより報告されている。しかしながら、これらはいずれも長鎖アルキル基を有する単純な構造からなるものに限定されており、また、イオン伝導性については測定されていない。そして、有機溶融塩の総数と比較してその数は極めて少ないものである。これは、有機溶融塩単体における液晶性の発現には、所望の有機溶融塩の設計および合成が困難であることを示している。つまり、液晶性有機溶融塩にはさまざまな有用性が期待されているものの、単体の液晶性有機溶融塩化合物のみでそれを実現するには限界がある。

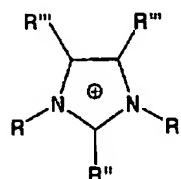
【0016】そこで、この出願の発明者らは、有機溶融塩に液晶特性を付与するという視点から鋭意研究を重ねた結果、本願の発明に達するに至った。すなわち、まず、この出願の発明が提供する液晶性イオン伝導体は、有機溶融塩と液晶性分子とが混合複合化されていることを特徴としており、その製造方法は、有機溶融塩と液晶性分子とを混合することで、液晶相が形成されるようにしている。

【0017】有機溶融塩（イオン性液体）としては、各種のものをを用いることができる。たとえば、具体的には、カチオン骨格として、それぞれ次式で示される、イミダゾリウムカチオン、ピリジニウムカチオン、ピロリ

ジニウムカチオン、アンモニウムカチオン、フォスフォニウムカチオンおよびスルフォニウムカチオン等を有し、アニオンとして $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{TFSI}^-$ 等を組み合わせた有機溶融塩などを例示することができる。

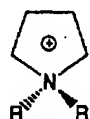
【0018】

【化1】



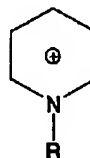
【0019】

【化2】



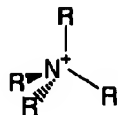
【0020】

【化3】



【0021】

【化4】



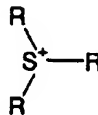
【0022】

【化5】



【0023】

【化6】



【0024】（式中のRおよび $\text{R}^{\text{I}}$ 、 $\text{R}^{\text{II}}$ 、 $\text{R}^{\text{III}}$ は同一または別異のアルキル基、ヘルフルオロアルキル基、ハロゲン基、ニトロ基、シアノ基を示す。）

また、分子内にキラリティーを有する有機溶融塩等も使用することができる。なかでも、有機溶融塩として好適

5

には、大気中で安定に存在し、吸湿性が低くて、電位窓が広く、イオン伝導性が高いことが知られているイミダゾリウム系溶融塩を用いることが好ましい例として示される。

【0025】この出願の発明において、液晶性分子としては、上記の有機溶融塩との相溶性部と、液晶配向性部を有するものを使用することができる。液晶性分子は、分子量が1万以上の高分子であってもよいし、分子量が数百程度以下の低分子であってもよいが、好適には低分子である。また、無機物であっても有機物であってもよい。

【0026】相溶性部は、この液晶性分子が有機溶融塩に物理的に結合する部分であって、その結合は自発的に形成されることになる。このように、この出願の発明において特徴的である相溶性部としては、用いる有機溶融塩に対して相溶性を示すものであればよいが、具体的には、たとえば以下の化学構造式で示されるもの等を例示することができる。

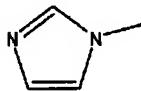
【0027】

【化7】



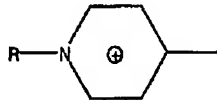
【0028】

【化8】



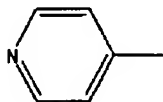
【0029】

【化9】



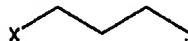
【0030】

【化10】



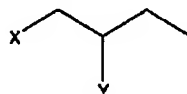
【0031】

【化11】



【0032】

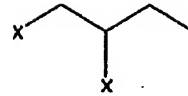
【化12】



6

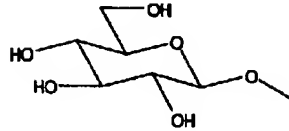
【0033】

【化13】



【0034】

【化14】

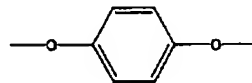


【0035】(式中のRはアルキル基を、XおよびYはOH基、COOH基、NH<sub>2</sub>基、SO<sub>3</sub>H基、PO<sub>4</sub>H基のいずれかを示す。)

また、この出願の発明の液晶性分子においては、その液晶配向性部としては、液晶性分子が有機溶融塩に物理的に結合したときに、異方性や電場応答性等といった液晶性を発現するものを用いることができる。液晶性分子は、単体として、液晶性を示すものや、液晶性を示さないものであってもよい。このような液晶配向性部は、具体的には、たとえば以下の化学構造式で示されるもの等を例示することができる。

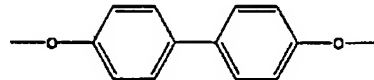
【0036】

【化15】



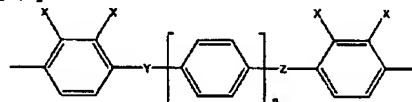
30 【0037】

【化16】



【0038】

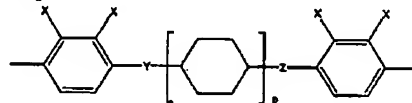
【化17】



40

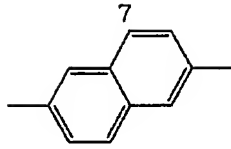
【0039】

【化18】



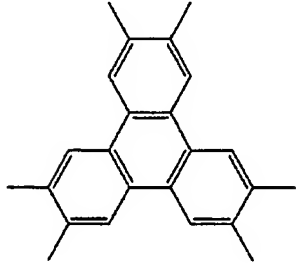
【0040】

【化19】



【0041】

【化20】



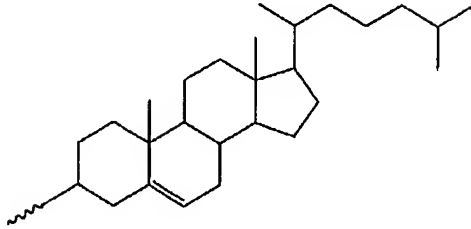
【0042】

【化21】



【0043】

【化22】



【0044】(式中の、pは0~2を示し、Xは置換基を、YおよびZは同一または別異で単結合、二重結合、三重結合が含まれてもよい炭素鎖を示す。)

これらの液晶配向性部は、ネマチック相、スメクチック相や、ヘキサゴナルカラムナー相、あるいはキュービック相を形成するものである。

【0045】このような液晶性分子において、相溶性部と液晶配向性部は、たとえば、 $(CH_2CH_2)_n$ 、 $(CH_2OCH_2)_n$  (nは自然数を示す。)等で表される任意の有機鎖で繋がれているものとすることができる。そして、液晶性分子中にこれら相溶性部および液晶配向性部は、分子構造内に側鎖として存在していてもよいし、主鎖に含まれていてもよい。また、特に液晶性分子が多糖類等の高分子からなる場合などには、2つ以上の同一または異種の相溶性部および液晶配向性部が存在していてもよい。また、液晶性分子に、たとえば、メタクリル基、アクリル基およびエポキシ基等の重合基が含まれていてもよい。

【0046】たとえば以上のような有機溶融塩と液晶性分子を混合することで、有機溶融塩に液晶相を自発的に形成させることができる。混合体においては、液晶性分子の相溶性部が相互作用して複合化し、安定した複合体が自発的に形成されることになる。

【0047】有機溶融塩と液晶性分子の混合は、直接溶融混合してもよいし、溶媒に溶解してから混合してもよい。直接溶融混合する場合は、混合体として液晶性イオン伝導体が得られ、溶媒を用いる場合は、有機溶融塩および液晶性分子をそれぞれ、エタノール等のアルコール類あるいはクロロホルム等の有機溶媒に溶解し、それらの溶液を混合することで、簡便に均一な混合を可能とし、次いで、混合溶液の溶媒を蒸発除去し、残った生成物を乾燥することで、液晶性イオン伝導体が得られる。

10 溶媒の除去には、適温に加熱するなどしてもよい。たとえば、有機溶媒としてクロロホルムを用いた場合には60℃程度に加熱することで迅速に溶媒を除去することができる。さらに、真空乾燥することなども効果的である。これによって、液晶性が付与された有機溶融塩である液晶性イオン伝導体が実現される。

【0048】この出願の発明の液晶性イオン伝導体は、その構造としては、たとえば、液晶性分子によって形成されるさまざまな形態の層間に、有機溶融塩が複合化されている。図1は、その一つの例として、液晶性分子によってスメクチック相が形成され、その層間に有機溶融塩が複合化されている場合の液晶性イオン伝導体の構造を模式的に例示したものである。液晶性分子の長軸が一定方向に配向しかつ互いに相互作用して層状構造を形成している。その層間は、そこに存在する有機溶融塩によってイオン伝導性を示す。すなわち、この液晶性イオン伝導体は、ナノメートルレベルで、イオン伝導部(有機溶融塩)と非イオン伝導部分(液晶性分子)が層状構造を形成して複合化している。また、液晶性分子による異方性、電場応答性をも備えるものとなる。

20 30 【0049】このような複合化によって、液晶性分子は液晶性を発現する。単体では液晶性を示さなかった液晶性分子も、液晶性を発現する。また、単体で液晶性を示す液晶性分子であっても、その液晶特性が変化されることもある。たとえば、より熱的に安定な液晶相へ変化することや、液晶転移温度範囲が広くなるといった効果等が得られる場合がある。具体的には、たとえば、液晶性分子がカラムラー相を形成し、その円筒内に有機溶融塩が存在することで層状構造となる場合、液晶性イオン伝導体の液晶特性が変化する場合がある。そして、有機溶融塩については、液晶性イオン伝導体においても本来の高い伝導性や自由な分子運動性等を全く失うことはない。

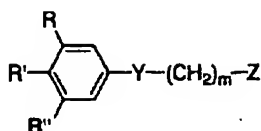
40 【0050】また、この出願の発明においては、セル化あるいは配向セル化によって高い異方性イオン伝導性を実現することもできる。このことは、特に電気自動車用電池の応用等において大きな寄与をなすものである。

【0051】また、有機溶融塩および液晶性分子の組み合わせはほぼ無限であることから、所望の特性を有する液晶性イオン伝導体を設計することが可能である。

50 【0052】たとえば、次式

【0053】

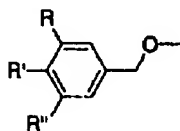
【化23】



【0054】(式中のR, R<sup>I</sup>, R<sup>II</sup>は各々、同一または別異に、水素原子、アルキル基;たとえばC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> (n=6~22)、脂環式基、芳香族基、芳香族アルキル基、ペルフルオロ基;たとえばC<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub> (n=6~22)、CH<sub>2</sub>=CH-CO-O-, CH<sub>2</sub>=C(CO<sub>3</sub>)-CO-O-, 次式

【0055】

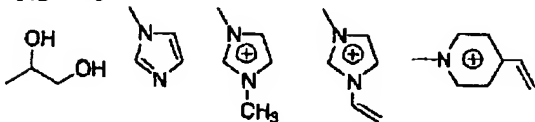
【化24】



【0056】のベンジルオキシ基等を示し、Yは、-CO-O-, または-NH-CO-を示し、m=1~4であって、Zは、次式

【0057】

【化25】



【0058】のいずれか3基を示す)で表わされる液晶性分子と、有機溶融塩と複合化によって、スメクチック構造の液晶性イオン伝導体とともに、これと別体として、カラムナー構造あるいはキュービック構造を有する液晶性イオン伝導体を実現される。この場合の有機溶融塩としては、たとえば、前記の【化1】から【化6】に例示したカチオンを有するものが良好なものととして挙げられる。

【0059】前記【化23】で表わされる液晶性分子化合物は、一群の両親媒性分子であって、この群は、前記の符号R, R<sup>I</sup>, R<sup>II</sup>が、疎イオン性部位となるアルキル基、芳香族アルキル基、ペルフルオロアルキル基などであり、符号Yが、エステル結合またはアミド結合であり、符号Zが、親イオン性部位となる水酸基、イミダゾール基、イミダゾリウムカチオン基(重合基を含む)、ピリジニウムカチオン基(重合基を含む)などの分子によって構成される。

【0060】スメクチック構造の液晶性イオン伝導体にお

いては、層状の組織において、層に平行方向のみに選択的にイオン伝導が行われることになり、一方、カラムナー構造の液晶性イオン伝導体においては、カラム軸と平行方向に選択的にイオン伝導が行われることとなる。

【0061】このように、この出願の発明によって、所望の液晶性が付与された有機溶融塩が実現できる。酵素反応をはじめとする多くの反応は、基質分子が規則的に配置あるいは配列した状態において高い活性、選択性、あるいは反応時間の短縮等が実現される。したがって、このような系にこの出願の発明の液晶性イオン伝導体を使用することで、基質分子の規則的な配置あるいは配列を制御可能な反応場を提供することができる。また逆に、液晶材料に対してイオン伝導性を付与することもできる。

【0062】したがって、この出願の発明の液晶性イオン伝導体は、たとえば、(1)異方的な反応場を実現する反応溶媒、(2)イオンを異方的に輸送する伝導体、(3)電場によりイオンの伝導方向が自在に制御できる材料、(4)液晶相、液晶相転移あるいは液晶相、等方相転移に基づく物質の選択的透過/遮断材料、(5)液晶層構造に由来する生体模倣材料などとして、化学工業、電気化学工業、電子工学、さらには生物工学等に関連する分野において極めて有用な機能性材料を提供するものである。

【0063】以下に実施例を示し、この発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。

【0064】

【実施例】(実施例1)有機溶融塩としてエチルメチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート(有機溶融塩1とする)を、これに複合化する液晶性分子として4, 4'-ビス((ω-イミダゾール-1-イル)アルコキシ)ビフェニルを用いた。これらの構造をそれぞれ次式【化26】【化27】に、転移温度を表1に示した。なお、4, 4'-ビス((ω-イミダゾール-1-イル)アルコキシ)ビフェニルについては、構造式中の炭水素鎖における炭素数nが6, 9, 10の3通りの物質(それぞれ液晶性分子1, 2, 3とする)を使用した。また、転移温度の測定には、温度可変ステージを備えた偏光顕微鏡と示差走査熱量計(DSC)を併用して行った。

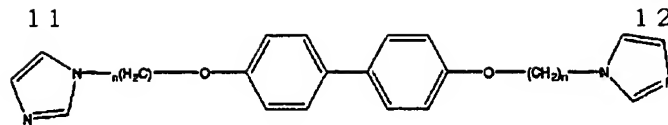
【0065】

【化26】



【0066】

【化27】



【0067】

【表1】

物質	転移温度 (°C)	
有機溶融塩 1	加熱過程	Cr~15~I
	冷却過程	I~15~Cr
液晶性分子 1 (n=6)	加熱過程	Cr~91~I
	冷却過程	I~68~Cr
液晶性分子 2 (n=9)	加熱過程	Cr~87~I
	冷却過程	I~72~S <sub>A</sub> ~68~S <sub>C</sub> ~48~Cr
液晶性分子 3 (n=10)	加熱過程	C~102~I
	冷却過程	I~88~Cr

【0068】なお、表中の記号Crは結晶相を、Iは等方相を、S<sub>A</sub>はスメクチックA相を、S<sub>C</sub>はスメクチックC相を示している。

【0069】液晶性分子2 (n=9) は単体で液晶性を示すが、液晶性分子1 (n=6) および液晶性分子3 (n=10) は単体で液晶性を示さない物質である。また、有機溶融塩1も液晶性は示さない。

【0070】上記の物質を所定量秤量してそれぞれクロロホルムに溶解し、有機溶融塩1の溶液と液晶性分子1~3の溶液を各々混合攪拌して均一な溶液とした。この混合溶液を60℃に加熱して溶媒を蒸発除去し、残ったペースト状物質を2時間真空乾燥して複合体1~3を得た。

【0071】得られた複合体1~3の複合化比率と熱相転移温度の関係を図2に示した。複合体1および複合体3は、単独では液晶性を示さない液晶性分子1または液晶性分子3と有機溶融塩1からなるが、複合化されることによって液晶性を発現することが確認された。また、もともと液晶性を示す液晶性分子2を用いた複合体2については、有機溶融塩1と複合化された後でも液晶性を維持することがわかった。

【0072】また、複合体1~3は、複合化比率がいずれの場合でも液晶性を示すことがわかった。特に、複合体3は、液晶性分子3の複合化比率が少ないほど、広い温度範囲で液晶性を示すことが示された。

【0073】以上のことから、有機溶融塩に液晶性を付与できることが示された。

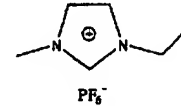
(実施例2) 有機溶融塩として、実施例1における有機溶融塩1と、エチルメチルイミダゾリウムヘキサフルオロフォスフェート (有機溶融塩2とする) を、これに複合化する液晶性分子として2種のイミダゾリウム系界面活性剤 (液晶性分子4および液晶性分子5とする) を用いた。有機溶融塩2、液晶性分子4および液晶性分子5 \* 50

\* の構造を次式 [化28] [化29] [化30] にそれぞれ示した。

【0074】

【化28】

10



【0075】

【化29】



【0076】

20 【化30】



【0077】また、有機溶融塩2、液晶性分子4および液晶性分子5の転移温度を表2に示した。

【0078】

【表2】

物質	転移温度 (°C)	
有機溶融塩 2	加熱過程	Cr~59~I
	冷却過程	I~6.5~Cr
液晶性分子 4	加熱過程	S <sub>X</sub> ~57~S <sub>A</sub> ~205~I
	冷却過程	I~203~S <sub>A</sub> ~55~S <sub>X</sub>
液晶性分子 5	加熱過程	C~81~S <sub>A</sub> ~165~I
	冷却過程	I~164~S <sub>A</sub> ~70~S <sub>X</sub>

30

【0079】なお、表中の記号Crは結晶相を、Iは等方相を、S<sub>A</sub>はスメクチックA相を、S<sub>X</sub>は高次のスメクチック相で結晶相に近いスメクチックX相を示している。

【0080】液晶性分子4 [化29] および液晶性分子5 [化30] は、広い温度範囲でスメクチック液晶性を示す物質である。また、有機溶融塩2 [化28] は液晶性を示さない。

【0081】これらの物質を、実施例1と同様にしてクロロホルムに溶解し、有機溶融塩1の溶液と液晶性分子4の溶液を、また、有機溶融塩2の溶液と液晶性分子5の溶液を混合し、複合体4および複合体5を得た。得られた複合体4および複合体5の複合化比率と熱相転移温

40

度の関係を図3に示した。

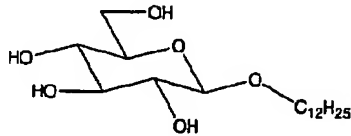
【0082】複合体4においては、液晶性を発現させるためには、液晶性分子4をモル比で0.4以上複合化させなければならないことがわかった。また、液晶性分子4の複合化比率が0.4以上の場合には、わずかな複合化比率の増加でも液晶温度範囲を広げられることが示された。複合体5の場合は、液晶性を発現させるためには、液晶性分子5をモル比で0.6以上複合化させなければならないことがわかった。

【0083】以上のことから、有機溶融塩に液晶性を付与するためには、適切なイオン種を選択することにより、複合化させる物質の量を低減化するなどの調整ができることが示された。

(実施例3) 有機溶融塩として実施例1における有機溶融塩1を、これに複合化する液晶性分子として、アルキルグリコシド(液晶性分子6)、 $\omega$ -ヒドロキシルアルキルグリコシド(液晶性分子7)およびジアルキルグリコシド(液晶性分子8)とを用いた。液晶性分子6~8の構造を、次式【化31】【化32】【化33】に示した。

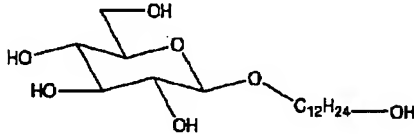
【0084】

【化31】



【0085】

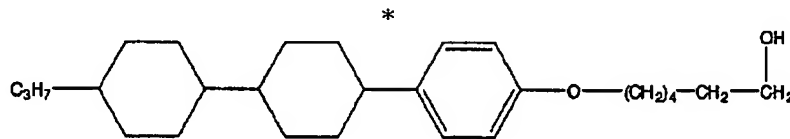
【化32】



30

【0089】

【化35】



【0090】

※ ※【表3】

物質	転移温度 (°C)	
液晶性分子9	加熱過程	Cr~198~S <sub>B</sub> ~204~N~207~I
	冷却過程	I~208~N~202~S <sub>B</sub> ~171~Cr

【0091】なお、表中の記号Crは結晶相を、Iは等方相を、S<sub>B</sub>はスメクチックB相を、Nはネマチック相を示している。

【0092】いずれの複合体も、スメクチックA相を発現し、その液晶温度範囲が広がることが確認された。スメクチックA相から等方相への転移温度が約50℃上昇★50

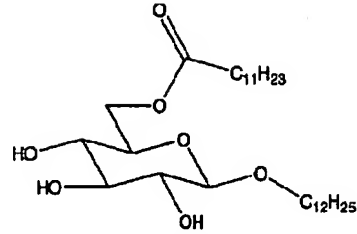
★することが確認された。また、液晶性分子9は単体では結晶化するのに対し、有機溶融塩3との複合体とすることで結晶化することなく、ガラス化することが分かった。

(実施例5)

<A>実施例4における有機溶融塩3【化34】と、次

\*【0086】

【化33】

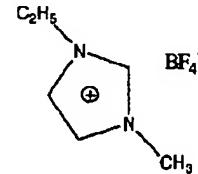


【0087】これらの物質を実施例1と同様に複合化させて、複合体6~8を得た。これらについてX線回折測定および偏光顕微鏡観察を行ったところ、複合体6および複合体7はスメクチック液晶性を示し、自発的にナノメートルレベルの層状構造を形成していることが確認された。一方、複合体8は、ヘキサゴナルカラムナール液晶性を示し、有機溶融塩1がカラム状構造の中心に位置することで層を形成した特異な構造体を形成していることが確認された。

(実施例4) 次式【化34】【化35】でそれぞれ示される有機溶融塩3および液晶性分子9を種々の割合で混合し、複合体を得た。液晶性分子9の液晶転移温度を表3に示した。

【0088】

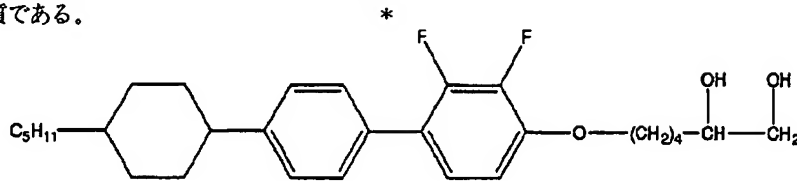
【化34】





式【化36】で示される液晶性分子10を混合して複合体を得た。液晶性分子10はヘキサゴナルカラムナー液晶相を呈する物質である。

\*【0093】  
【化36】



【0094】得られた複合体はスメクチック液晶相に変化した。また、液晶温度範囲が広がることが確認された。

<B>液晶性分子10【化36】と有機溶媒塩3【化34】をモル比1:1で混合して得たスメクチック液晶性複合体に対して、異方的イオン伝導測定を行った。

【0095】図4は、その測定系の模式図を示したものである。

【0096】図4に示した二種類の電極付きガラスセルA(図4左上)とB(図4左下)の内部に、複合体の加熱溶融物(温度調節可能なホットプレートの上で200℃に加熱することで得られる)を封入した。これを約25℃までゆっくりと放冷することで、セル内部でスメクチック液晶性複合体が自発的にホメオトロピック配向(光学的に正に液晶性分子の軸がセルの底面に垂直に並ぶこと)を形成した。このことは、偏光顕微鏡観察におけるオルソスコープ及びコノスコープ観察より確認された。すなわち、オルソスコープ像としては、光学的異方性が見られず暗視野であり、コノスコープ像としてアイソジャイヤ(暗黒十字帯)が確認されることにより、液晶性複合体はホメオトロピック配向していると判断される。したがって、セルAにおいてはスメクチック液晶の層に平行な方向のイオン伝導度を測定することができ、セルBではスメクチック液晶の層に垂直方向のイオン伝導度を測定することができる。これらのセルAとBを用いることで、上で示した液晶性イオン伝導体に対する異なる方向のイオン伝導度、すなわち異方的イオン伝導性を検出することができる。イオン伝導度の測定法として交流インピーダンス法(周波数の異なる交流電場を印加することにより、イオンの動きを抵抗値として検出する方法)を採用した。この方法は、測定試料内部でのイオン伝導挙動を定量的に評価することができ、電極界面近傍で起こる特異なイオン伝導挙動を除去することができる。さらに、液晶性を特徴とするイオン伝導体の異方的伝導度挙動に加え、温度変化に伴う液晶相転移に由来するイオン伝導度の変化についても評価を行った。

【0097】異方的イオン伝導度測定の結果を図5に示した。

【0098】この結果として、以下のことが確認された。

【0099】① スメクチック層に平行な方向のイオン\*

10※伝導度は、層に垂直な方向のイオン伝導度よりも高いことが明らかとなり、異方的イオン伝導体として機能していることが明らかとなった。

【0100】② 最も高いイオン伝導度は、192℃のスメクチックA(S<sub>A</sub>)相で $4.1 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ の値を示した。また、この温度でのイオン伝導度の異方性値(層に平行方向のイオン伝導度/層に垂直な方向のイオン伝導度)は29であった。

【0101】③ 複合体が示すイオン伝導度の最大異方性値は、73℃のスメクチックB(S<sub>B</sub>)相において $3.1 \times 10^3$ を示した。

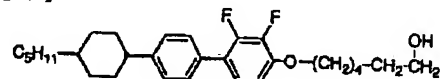
【0102】④ 層に垂直な方向のイオン伝導度はS<sub>A</sub>からI s oに転移するときに、急激に増加することが明らかになった。

【0103】⑤ セルAとBを用いた伝導度の違いは、液晶性複合体の液晶秩序構造が消失し、等方相(I s o)に転移したときになくなった。

(実施例6)次式の液晶性分子11【化37】と前記の有機溶媒塩3【化34】をモル比1:1で混合して得たスメクチック液晶性複合体に対して、異方的イオン伝導測定を行った。測定系については実施例5に記載の図4と同様とした。

【0104】

【化37】



【0105】異方性イオン伝導度測定の結果を図6に示した。

【0106】この結果から以下のことが確認された。

【0107】① スメクチック層に平行な方向のイオン伝導度は、層に垂直な方向のイオン伝導度よりも高いことが明らかとなり、異方的イオン伝導体として機能していることが明らかとなった。

【0108】② 最も高いイオン伝導度は、132℃のスメクチックA(S<sub>A</sub>)相で $2.8 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ の値を示した。また、この温度でのイオン伝導度の異方性値は82であった。

【0109】③ 複合体が結晶状態(Cr)にあっても、イオン伝導度は高い異方性を示した。

【0110】④ S<sub>A</sub>からネマチック(N)相に転移

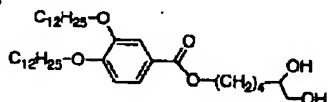
し、さらに等方相 (Iso) に転移する際に、層に平行な方向のイオン伝導度が低下することが明らかになった。一方で、層に垂直な方向のイオン伝導度はNからIsoに転移するときに、急激に増加することが明らかになった。

【0111】⑤ セルAとBを用いた伝導度の違いは、液晶性複合体の液晶秩序構造が消失し、等方相 (Iso) に転移したときになくなった。

(実施例7) 前記の〔化24〕に属する液晶性分子である次式

【0112】

〔化38〕



【0113】の化合物 (〔化24〕において符号; R, R<sup>I</sup>=C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, R<sup>II</sup>=H, Y=COO, Z=水酸基に該当) について、実施例2において用いている有機溶融塩〔化29〕と任意の混合組成において安定な液晶性複合体を形成することを確認した。

【0114】すなわち、まず、上記の液晶性分子〔化38〕は単独で5~69℃の範囲でエナンチオトロピック (昇降温ともに液晶性を示すことの意) なカラムナー液晶相を示す。一方、上記の有機溶融塩〔化29〕は単独で62~207℃の範囲でエナンチオトロピックなスメクチック液晶相を示す。また、両化合物の複合体の液晶性に関しては、有機溶融塩〔化29〕が30モル%以下の複合体においてはエナンチオトロピックなカラムナー液晶相を示し、30モル%以上の複合体はエナンチオトロピックなスメクチック液晶性を示す。これらの複合体が、均一に複合化して液晶性を示すことは、上記液晶性分子〔化38〕の水酸基が有機溶融塩〔化29〕のイミダゾリウムカチオンと強く分子間相互作用しているためである。また、両化合物にある疎イオン性のアルキル基同士での分子間相互作用も複合化に重要な働きをしている。

【0115】これらの液晶性複合体は以下のような特徴を有している。

【0116】① カラムナー液晶性複合体：有機溶融塩〔化29〕のイオン活性部であるイミダゾリウムカチオンがカラム構造の中心に選択的に位置するため、カラム軸と平行方向に選択的にイオン伝導が行われる。

【0117】② スメクチック液晶性複合体：有機溶融塩〔化29〕のイオン活性部であるイミダゾリウムカチオンが二次元平面内に配列し、且つ層状に組織化されているために、層に平行方向のみに選択的にイオン伝導が行われる。

【0118】もちろん、この発明は以上の例に限定されるものではなく、細部については様々な態様が可能であることは言うまでもない。

【0119】

【発明の効果】以上詳しく説明した通り、この発明によって、異方性を有する反応溶媒、イオン伝導体あるいは電場応答性伝導体等として、電気、電子、化学、生物工学の分野等で有用な新規な液晶性イオン伝導体とその製造方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】この出願の発明の液晶性イオン伝導体の構成を模式的に例示した図である。

【図2】実施例において製造した液晶性イオン伝導体としての(A)複合体1、(B)複合体2、(C)複合体3の複合化比率と熱相転移温度の関係を例示した図である。

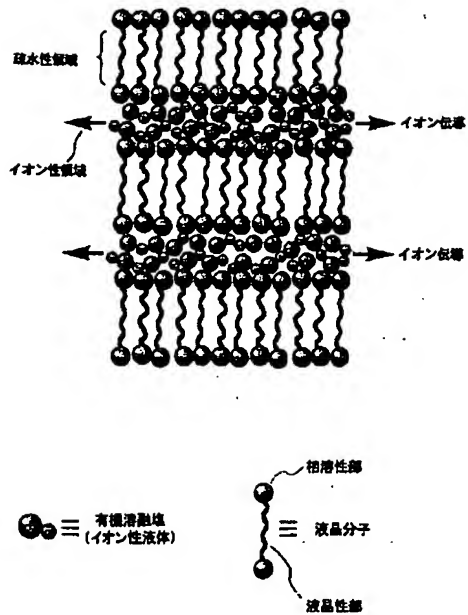
【図3】実施例において製造した液晶性イオン伝導体としての(A)複合体4、(B)複合体5の複合化比率と熱相転移温度の関係を例示した図である。

【図4】異方性イオン伝導の測定系についての模式図である。

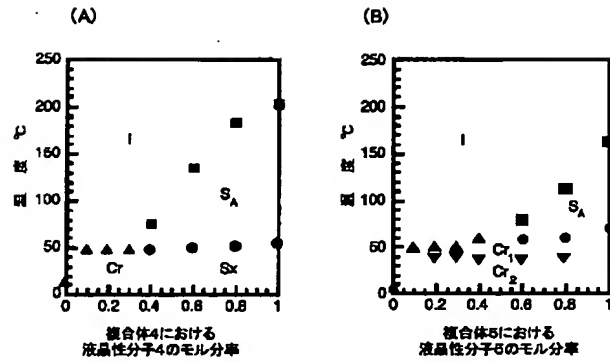
【図5】実施例5<B>における異方性イオン伝導度測定の結果を示した図である。

【図6】実施例6における異方性イオン伝導度測定の結果を示した図である。

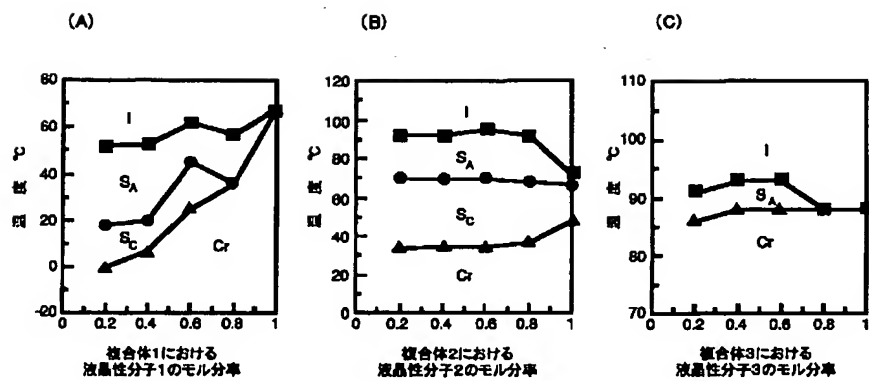
【図1】



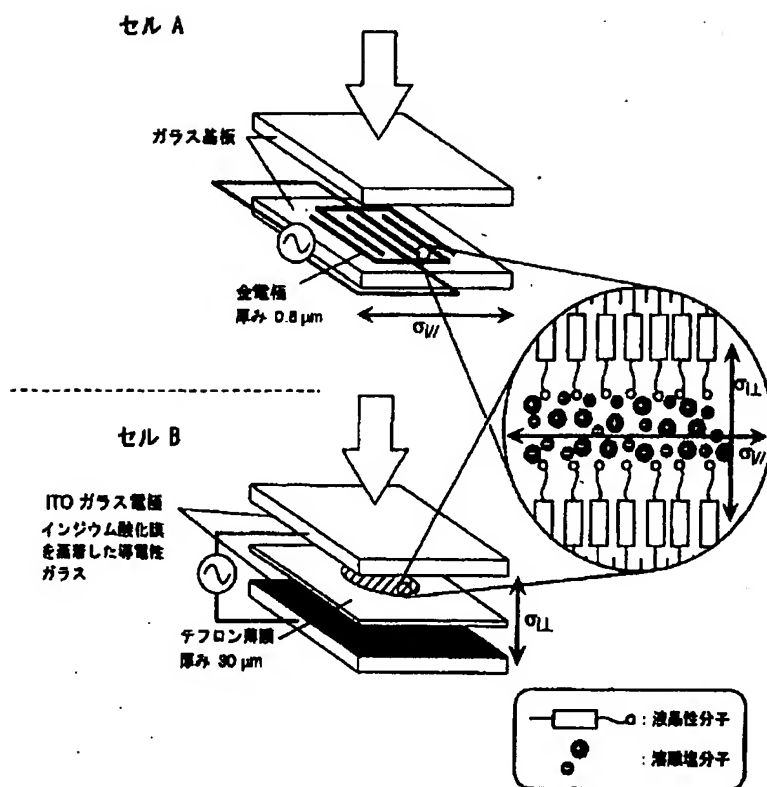
【図3】



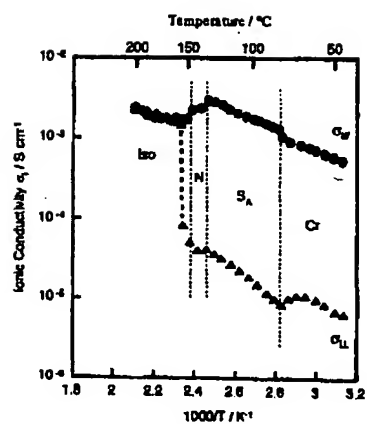
【図2】



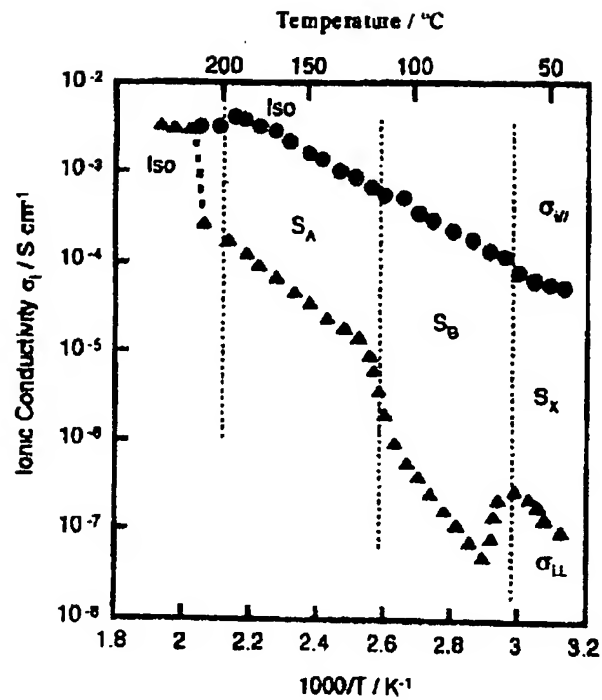
【図4】



【図6】



【図5】



スメクチック層に平行な方向のイオン伝導度 ( $\sigma_{II}$ )

層に垂直方向のイオン伝導度 ( $\sigma_{LL}$ )

フロントページの続き

(72)発明者 大野 弘幸  
東京都江戸川区一之江町3002-314

(72)発明者 吉澤 正博  
東京都小金井市緑町5-16-35 コーポ若  
草8号室  
Fターム(参考) 5G301 CA30 CD01